Aula

10

TITULAÇÃO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

METAS

Apresentar o princícipio da titulação de oxidação e redução;
apresentar os indicadores do ponto de equivalência;
apresentar uma típica titulação redox;
apresentar a iodimetria, iodometria, permanganimetria, dicromatimetria e cerimetria.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
conceituar a titulação de oxidação e redução e apresentar os principais agentes oxidantes e redutores;
escolher o indicador mais apropriado para titulação redox;
construir a Curva de Titulação ao longo da titulação redox; e
descrever as titulações envolvendo iodo, permanganato, dicromato e cério (IV) como titulante.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de equilíbrio de oxidação e redução.

Titulador ácido-base (Fonte: http://www.ufpa.br).

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado o conceito de oxidação e redução, definido e classificado célula eletroquímica e apresentadas as definições de número de oxidação, eletrodo, potencial de eletrodo, potencial padrão, eletrodo padrão de hidrogênio e potencial padrão. Por fim, foram descritos a equação de Nernst, a constante de equilíbrio e apresentados outros equilíbrios que afetam o equilíbrio redox

Nesta aula será definido o princípio da titulação de oxidação e redução (redox) e apresentado alguns agentes oxidantes e redutores empregados no preparo de soluções padrões. Serão ainda apresentados a curva de titulação redox e os indicadores empregados na visualização do ponto final. Por fim, serão descritos a iodimetria, iodometria, permanganimetria, dicromatimetria e cerimetria, com suas mais típicas aplicações.

Ao final desta aula, você deverá saber o princípio da titulação de oxidação e redução e conhecer os mais importantes agentes oxidantes e redutores. Você será capaz de calcular a concentração das espécies envolvidas no curso de uma titulação redox e compreender a titulações envolvendo iodo e agentes oxidantes como permanganato, dicromato e cério (IV) como titulante.

(Fonte: http://www.profcupido.hpg.ig.com.br)

TEORIA DA TITULAÇÃO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

A titulação de oxidação redução (redox) baseia-se nas reações de oxidação e redução. É empregada na determinação de espécies capazes de exibir em dois ou mais estados de valência. Isto porque conforme o estado de valência que se encontram, são passiveis de oxidação ou redução. Estes métodos fazem uso de soluções padrões de agentes oxidantes (métodos oxidimétricos) ou de agentes redutores (redutimétricos). Na Tabela 1 estão apresentados alguns agentes oxidantes e redutores usados na preparação de soluções padrões da titulação de oxidação e redução.

A reação na volumetria de oxidação e redução deve ser quantitativa (o padrão só deve reagir com a amostra e vice-versa) e deve ser rápida (as que forem muito lentas podem ser aceleradas por calor ou em presença de catalisador).

O ponto final (PF) da titulação de oxidação e redução é identificado com auxilio de indicadores. Desta forma, é muito importante uma escolha adequada do indicador. Na detecção do PF são empregados, conforme a reação, auto-indicadores, indicadores específicos (ex, amido) e indicadores de oxidação e redução. A curva dando a variação do potencial com o volume do reagente adicionado durante a titulação é conhecida como curva de titulação. Nesta o potencial da reação é monitorada ao longo da reação.

Reagentes	Sistema de oxidação e redução	E^0 (V)
1.Oxidantes		
$KMnO_4$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$MnO_4^- + e^- \leftarrow MnO_4^{2-}$	0,56
I_2	$I_3^- + e^- \leftarrow 3I^-$	0,54
$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
KIO_3	$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \leftarrow ICl_2^- + 3H_2O$	1,23
$KBrO_3$	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \leftarrow Br^- + 3H_2O$	
Ce (IV)	$Ce^{4+} + e^- \leftarrow Ce^{3+}$	1,44
NaClO	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftarrow Cl^- + 2OH^-$	0,89
NH_4VO_3	$V(OH)^- + 2H^+ + e^- \leftarrow VO^{2+} + 3H_2O$	1,00
Mn(III)	$Mn^{3+} + e^- \leftarrow Mn^{2+}$	1,51
2.Redutores		
Ti(III)	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \leftarrow Ti^{3+} + H_2O$	0,10
$SnCl_2$	$Sn^{4+} + 2e^- \leftarrow Sn^{2+}$	0,15
V(II)	$V^{3+} + e^- \leftarrow V^{2+}$	-0,255
Cr(II)	$Cr^{3+} + e^- \leftarrow Cr^{2+}$	-0,41
Fe (II)	$Fe^{3+} + e^- \leftarrow Fe^{2+}$	0,77
$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4(OH)_2 + 2H^+ 2e^- \leftarrow C_6H_4O_2 + 2H_2O$	0,699
H_3AsO_3	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \leftarrow H_3AsO_3 + H_2O$	0,56
$Na_2S_2O_3$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \leftarrow 2S_2O_3^{2-}$	0,08

Tabela 1. Alguns agentes oxidantes e redutores usados na preparação de soluções padrões.

CURVAS DE TITULAÇÃO

A curva de titulação de oxidação e redução representa a variação do potencial do sistema em função do volume do titulante. As curvas têm a mesma forma geral das demais curvas de titulação. Isso se deve ao fato do potencial variar com o logaritmo de um termo de concentrações na equação de Nernst.

O potencial do sistema no ponto de equivalência (PE) pode ser calculado a partir dos potenciais padrões, E^0, dos sistemas envolvidos, aplicando a equação de Nernst. Uma reação redox é considerada completa, quando o PE a razão entre as concentrações da forma oxidada e da forma reduzida for $>10^3$.

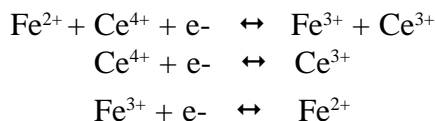
O indicador ideal é aquele que possui o valor de E^0 intermediário entre o valor de E^0 da amostra e o E^0 da solução padrão. Além disso, deve possuir na forma oxidada cor diferente da forma reduzida. Os processos de oxidação e redução devem ser reversíveis. A primeira reação deve ocorrer entre a amostra e o reagente titulante, após o termino da reação (PE) a reação entre o titulante e o indicador é necessária. É importante saber que para fazer uma determinação por oxi-redução é necessário que a diferença entre os E_0 dos sistemas envolvidos seja igual ou superior a 0,35V.

TITULAÇÃO DE FERRO (II) COM CÉRIO (IV)

A reação baseia-se na oxidação do ferro e redução do cério. A reação global e os sistemas envolvidos são:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

$$Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$$

$$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$$

Na titulação uma solução ácida de ferro (II) é titulada com uma solução de cério (IV) em meio ácido, para evitar a hidrólise de reagentes e produtos. É importante saber que $[H^+]$ afeta os valores de $E_{ox/red}$ mais este não participa diretamente na reação.

Seja a titulação de 100,0mL de Fe^{2+} 0,100mol/L com Ce^{4+} 0,10 mol/L em meio 0,5mol/L de H_2SO_4.

Sabe-se que os potenciais a 25^0C para os pares $E_{Ce4+/Ce3+} = 1,46V$ e $E_{Fe3+/Fe2+} = 0,70V$, temos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição de Ce^{4+}:

Antes do início da adição de Ce^{4+}, temos Fe^{2+} e uma pequena quantidade de Fe^{3+} no erlenmeyer produzida pela oxidação. Sendo assim, no começo da titulação, antes de qualquer adição do titulante, não podemos calcular o potencial (E) porque a concentração de Fe^{3+} é desconhecida.

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Iniciada a titulação, passam a co-existir na solução os dois sistemas de oxidação e redução envolvidos, cujos potenciais podem ser calculados em qualquer ponto da titulação pelas equações abaixo:

$$E = 1{,}46 - 0{,}0592 \log [Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$$

$$E = 0{,}70 - 0{,}0592 \log [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$$

Considerando a adição de 20,00mL da solução titulante, as concentrações molares das espécies são:

$[Ce^{4+}] = x$

$[Ce^{3+}] = (20 \times 0{,}100 / 120) - x \cong 1{,}67 \times 10^{-2}$ mol/L

$[Fe^{3+}] = (20 \times 0{,}100 / 120) - x \cong 1{,}67 \times 10^{-2}$ mol/L

$[Fe^{2+}] = ((100-20) \times 0{,}100 / 120) + x \cong 6{,}67 \times 10^{-2}$ mol/L

A concentração de Ce^{4+} é muito pequena e pode ser ignorada e por isso o potencial do sistema pode ser calculado considerando o par ferro (III)-ferro (II). Então:

$$E = 0{,}70 - 0{,}0592 \log 1{,}67 \times 10^{-2} / 6{,}67 \times 10^{-2}$$

$$E = 0{,}66V$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

Alcançado o ponto de equivalência com adição de 100,0 mL da solução titulante. No PE igualamos as duas semi-reações, achamos as concentrações das espécies e depois o E através de uma das semi-reações. Pode-se usar a expressão:

$$E = \frac{n_{Ce4+/\,Ce3+} \cdot E_{Ce4+/\,Ce3+} + n_{Fe3+/Fe2+} \cdot E_{Fe3+/Fe2+}}{n_{Ce4+/\,Ce3+} + n_{Fe3+/Fe2+}}$$

onde $n_{Ce4+/Ce3+}$ e $n_{Fe3+/Fe2+}$ correspondem ao número de elétrons envolvidos na reação do cério e ferro, respectivamente. Assim,

$$E = (1,44+0,70) / 2 = 1,08V$$

A equação de Nernst permite calcular as concentrações das espécies $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ presentes no ponto de equivalência.

$$E= 0,70 – 0,0592 \log [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$$

Fazendo a substituição, acha-se:

$$1,08= 0,70 – 0,0592 \log [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$$

$$\log [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = - 0,38 / 0,0592 = -6,42$$

$$[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 3,8 \times 10^{-7}$$

Como no PE a maior parte do ferro (II) encontra-se oxidado como ferro (III), a sua concentração será:

$$[Fe^{3+}] = 0,050 - [Fe^{2+}] \cong 0,050 \text{ mol/L}$$

Portanto,

$$[Fe^{2+}]= 3,8 \times 10^{-7} \times 0,050 = 1,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

De modo similar, temos:

$$[Ce^{4+}] \cong 1,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[Ce^{3+}] \cong 5,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência.

Depois do ponto de equivalência a solução contém excesso de cério (IV), quantidades equivalentes de ferro (III) e cério (III) e, ainda, ferro (II) em concentração desconhecida e pequena. Podemos então calcular o E através da semi-reação da espécie em excesso.

Considerando a adição de 101,0mL da solução titulante, as concentrações molares das espécies são:

$[Fe^{2+}] = y$
$[Fe^{3+}] = (100 \times 0,100 / 201) – y \cong 4,98 \times 10^{-2}$ mol/L
$[Ce^{3+}] = (100 \times 0,100 / 201) – y \cong 4,98 \times 10^{-2}$ mol/L
$[Ce^{4+}] = ((101-100) \times 0,100 / 201) + y \cong 4,98 \times 10^{-4}$ mol/L

A concentração de Fe^{2+} é muito pequena e pode ser ignorada e por isso o potencial do sistema pode ser calculado considerando o par cério (IV)-cério (III). Então:

$$E = 1,46 - 0,0592 \log 4,98 \times 10^{-2} / 4,98 \times 10^{-4}$$

$$E = 1,34V$$

A Figura 1 dá a variação do potencial (E) no curso da titulação para solução ferro (III) 0,100mol/L titulada com cério (IV) 0,100 mol/L. Em torno do ponto de equivalência, verifica-se uma brusca variação do valor do E.

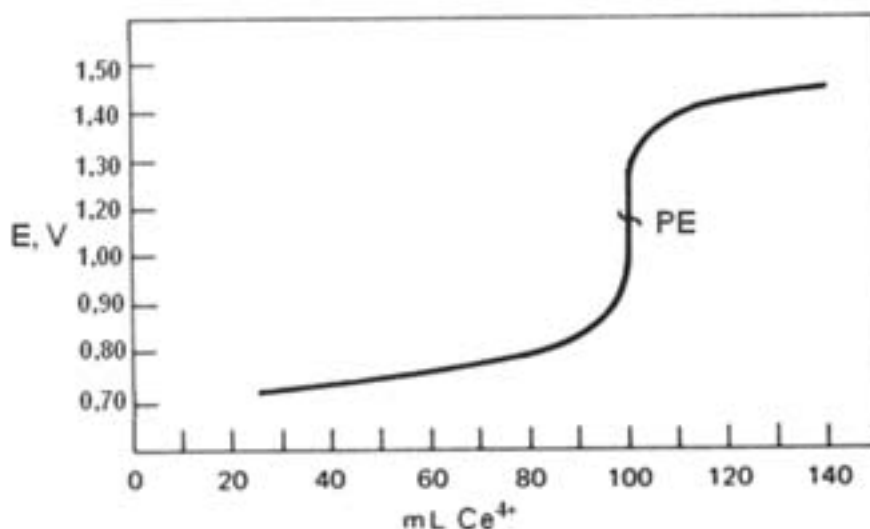



Figura 1. Curva de titulação para solução ferro (III) 0,100mol/L titulada com cério (IV) 0,100 mol/L.

DETECÇÃO DO PONTO FINAL

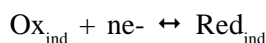
O ponto final (PF) da titulação de oxidação e redução é identificado visualmente segundo vários métodos, conforme reação envolvida:

1. Indicação pelo próprio reagente. O ponto final é acusado pela coloração produzida pelo excesso do reagente. Um exemplo desse tipo é a titulação com MnO_4^-, já que o ponto final é acusado pelo aparecimento de uma coloração rósea persistente para adição de um leve excesso de reagente.

2. Indicadores específicos. Quando o indicador adicionado reage com alguma substância do meio e desenvolve coloração. Um exemplo desse tipo é usando o amido, que produz uma coloração azul com iodo (ou melhor, com íon triideto, I_3^-).

3. Métodos instrumentais. Quando se utiliza eletrodos que medem o potencial de oxidação (interpretação gráfica).

4. Indicadores de oxidação e redução. Quando são usados agentes oxidantes e redutores fracos que apresentam na forma oxidada cor diferente da reduzida. São chamados de indicadores verdadeiros. Um exemplo desse tipo de indicador é o difenilaminssulfanato de sódio usado na determinação de Fe^{2+} com $K_2Cr_2O_7$.

Quando empregamos indicadores de oxidação e redução, por exemplo, as curvas de titulação redox acusam uma variação brusca do potencial em torno do ponto de equivalência. Essa variação brusca pode ser detectada pelos indicadores que apresenta na forma oxidada cor diferente da forma reduzida segundo a reação:

$$Ox_{ind} + ne- \leftrightarrow Red_{ind}$$

Para um dado potencial E, a relação das concentrações das formas oxidadas e reduzidas é dada por:

$$E_{ind} = E^0_{ind} - (0,059/n) \log [Red_{ind}] /Ox_{ind}]$$

onde E_{ind} é o potencial do indicador, E^0_{ind} o potencial padrão do indicador e, $[Red_{ind}]$ e $[Oxi_{ind}]$ são as concentrações do indicador nas formas oxidada e reduzida, respectivamente.

O indicador deve apresentar uma variação de coloração detectável quando o titulante provoca uma pequena variação de potencial do sistema, (0,118/n) Volts. Se n=1 essa variação é de 0,118 V e n=2 será de 0,059V. é bom saber que, o E^0_{ind} precisa ser próximo do potencial do PE da titulação.

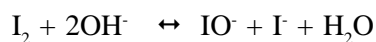
TITULAÇÕES ENVOLVENDO IODO

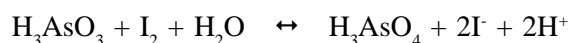
As titulações envolvendo iodo são de dois tipos a iodimetria e a iodometria. Na iodimetria o iodo é o agente oxidante e pode ser usado para titular um agente redutor (titulação direta). Já na iodometria, o iodeto (I^-) é o agente redutor fraco que reage com oxidantes fortes como o dicromato de potássio (titulação indireta).

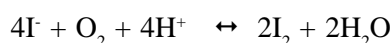
IODIMETRIA

Este tipo de titulação deve ser efetuada em meio neutro ou alcalino médio (pH 8) a fracamente ácido.

Em pH alcalino ocorre:

$$I_2 + 2OH^- \leftrightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

Em pH muito ácido ocorre:
a) Amido tende a se hidrolisar ou decompor;
b) Altera o poder redutor de alguns agentes redutores:

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \leftrightarrow H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

c) O I^- produzido pela reação tende a ser oxidado pelo oxigênio dissolvido em solução ácida:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Nesses casos, é preciso tamponar o meio e borbulhar CO_2.

A solução de iodo é preparada pela dissolução de I_2 em solução concentrada de KI. O Iodo tem baixa solubilidade em água, mas o complexo I_3^- é muito solúvel. Sendo assim a espécie predominante em solução é o I_3^-. A solução de iodo é padronizada com agentes redutores padrões primários como As_2O_3 ou com solução padronizada de $S_2O_3^{2-}$.

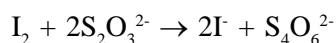
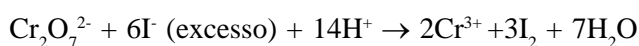
O baixo potencial do sistema iodo-iodeto faz com que o iodo funcione como um oxidante mais seletivo do que agentes oxidantes fortes, como permanganato, dicromato e cério (IV). Algumas substâncias fortemente redutoras, como estanho (II), arsênio (III), antimônio (III), tiossulfato, sulfito e sulfeto de hidrogênio, são quantitativamente oxidadas por iodo em condições adequadas.

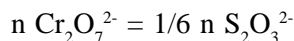
IODOMETRIA

O método indireto consiste em tratar uma substância oxidante a determinar com um excesso de iodeto de potássio e titular o iodo produzido. O I_2 produzido é equivalente ao agente oxidante presente. Esse I_2 é, em geral, titulado com o tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) como agente redutor, embora também possa ser usada uma solução de arsenito de sódio (Na_3AsO_3) para o mesmo fim.

As reações envolvidas são com $S_2O_3^{2-}$:

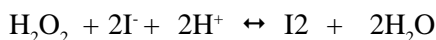
$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- \text{ (excesso)} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Note que o $Cr_2O_7^{2-}$ produz I_2 e este reage com $S_2O_3^{2-}$ e, dessa forma, a relação estequiométrica é:

$$n\ Cr_2O_7^{2-} = 1/6\ n\ S_2O_3^{2-}$$

É importante saber que não se titula direto o dicromato com o tiossulfato porque fortes agentes oxidantes oxidam o tiossulfato a estado de oxidação superior do que o tetrationato (Ex: SO_4^{2-}) e a reação é não estequiométrica. Além disso, vários agentes oxidantes formam complexos com tiossulfato, como, por exemplo, o Fe^{3+}.

As aplicações da iodometria são numerosas e por isso citaremos aqui alguns oxidantes típicos que podem ser quantitativamente reduzida por iodo em condições adequadas.

Uma aplicação da iodometria é a determinação de peróxido de hidrogênio por titulação com tiossulfato. O peróxido de hidrogênio em meio ácido reage com íon iodeto e liberta o iodo, segundo a reação:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrow I2 + 2H_2O$$

O ponto final é identificado com adição de amido perto do ponto final da titulação.

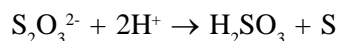
Outra aplicação é a determinação de cobre. O método baseia-se na redução de cobre (II) a cobre (I) por titulação com tiossulfato. O pH da solução deve ser conveniente ajustado a ph 5,5. O indicador utilizado é o amido que é adicionado perto do fim da titulação. A reação é:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \leftrightarrow 2CuI + I_2$$

DETECÇÃO DO PONTO FINAL

O amido é usado como indicador e o ponto final da titulação é detectado pelo desaparecimento da coloração azul do complexo Amido-I_2. O amido é adicionado perto do PF da titulação, ou seja, quando a concentração de iodo é baixa. As razões para isso são: (a) em soluções ácidas, o amido tende a se hidrolisar e formar produtos de coloração vermelha irreversível e (b) o complexo Amido-I_2 se dissocia pouco e se houver grandes concentrações de iodo pode resultar em ponto final difuso.

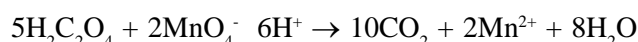
Alguns cuidados são necessários como: (a) a titulação deve ser rápida para minimizar a oxidação do iodeto pelo oxigênio do ar e, (b) a titulação deve ser efetuada com agitação eficiente para prevenir excessos locais do tiossulfato, o qual pode se decompor em meio ácido, segundo a reação:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 + S$$

A padronização do tiossulfato é feita com padrões primários como o iodato de potássio (KIO_3) ou bromato de potássio ($KBrO_3$). As soluções de tiossulfato sofrem lenta alteração com o tempo e os fatores que contribuem para essa degradação são: acidez, presença de dióxido de carbono e microorganismos.

TITULAÇÕES COM AGENTES OXIDANTES

PERMANGANIMETRIA

A permanganimetria é um método titulométrico de oxidação e redução baseado no uso de permanganato de potássio como reagente titulante. O permanganato de potássio é um poderoso agente oxidante (E^0 = -1,51). A solução de permanganato de potássio tem coloração violeta intensa e não são completamente estáveis (sofre decomposição autocatalítica). São padronizadas com padrão primário $Na_2C_2O_4$ em meio ácido, segundo a reação:

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- \ 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Esta reação é lenta no início, mas à medida que Mn^{2+} vai sendo formado torna-se mais rápida. O ponto final é detectado pela formação de uma fraca coloração rósea persistente por 30 segundos.

A titulação de oxalato em meio ácido com permanganato oferece um interesse particular, pois ela também serve de base para a determinação indireta de metais precipitáveis como oxalatos pouco solúveis. A Tabela 2 mostra as aplicações mais importantes da permanganimetria em meio ácido.

Tabela 2. Aplicações mais importantes da permanganimetria em meio ácido.

Substância determinada	Processo de Oxidação
Fe (II)	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$
Sb (III)	$H_3SbO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$
As (III)	$H_3AsO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$
Ti (III)	$Ti^{3+} + H_2O \leftrightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$
Mo (III)	$Mo^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$
V (IV)	$VO^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^-$
U (IV)	$U^{4+} + 2H_2O \leftrightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$
Se (IV)	$H_2SeO_3 + H_2O \leftrightarrow SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$
Te (IV)	$H_2TeO_3 + H_2O \leftrightarrow TeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \leftrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$
H_2O_2	$H_2O_2 \leftrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
$NO2^-$	$HNO_2 + H_2O \leftrightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$
W (III)	$W^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$
Nb (III)	$Nb^{3+} + H_2O \leftrightarrow NbO^{3+} + 2H^+ + 2e^-$

A titulação de ferro (II) com permanganato é duplamente importante, pois ela é usada na determinação de ferro e, além disso, na determinação de espécies oxidantes. É importante lembrar que o cloreto interfere na titulação de ferro (II) com permanganato. Isto ocorre porque o cloreto é oxidado a cloro pelo permanganato e sua oxidação é catalisada pela presença de ferro. A interferência é praticamente eliminada com a adição do reagente de Zimmermann-Reinhardt (contém manganês (II) e ácido fosfórico). A solução preventiva inibe a oxidação induzida de íon cloreto. Isto porque o Mn (II) reduz o E do par MnO_4^-/Mn^{2+} e o permanganato deixa de oxidar o íon cloreto. Além disso, o ácido fosfórico complexa o Fe (III) e decresce o E do par Fe^{3+}/Fe^{2+}. O resultado disso é que o Fe (II) não é complexado e a titulação gera um ponto final nítido.

DICROMATIMETRIA

A dicromatimetria faz uso de solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato de potássio é um agente oxidante mais fraco que o permanganato e tem um campo de aplicação mais limitado. Outro inconveniente é o Cr^{6+} que é tóxico e cancerígeno. Apesar disso, apresenta a vantagem de ser disponível como padrão primário. Sua solução é estável e não se decompõe facilmente.

O íon dicromato atua como oxidante segundo a equação:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = 1,38V$$

A principal aplicação da dicromatimetria é a determinação de ferro em minério. Esta pode ser determinada em presença de quantidade moderada de íon cloreto (vantagem frente à permanganimetria). O ponto final é identificado com indicadores de oxidação e redução.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Outra aplicação bastante conhecida é a determinação de urânio. O método baseia-se na oxidação de urânio (IV) a urânio (VI) por titulação com dicromato. O indicador utilizado é difenilamina.

CERIMETRIA

A cerimetria é um método titulométrico de oxidação e redução baseado no uso de soluções padrões de cério (IV) em meio ácido como rea-

gente titulante. O cério (IV) é um agente oxidante poderoso que depende da natureza do ácido. Em ácido sulfúrico seu E= 1,44V e em ácido perclórico é E=1,70 V. Apresenta as vantagens: baixa oxidação de cloreto em presença de ferro, alta estabilidade das soluções (em ácido sulfúrico) e pode ser obtido como padrão primário.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentado o princípio de titulação de oxidação e redução e os agentes oxidantes e redutores mais empregados no preparo de soluções padrões. Na visualização do ponto de equivalência da titulação são usados indicadores. Os indicadores podem ser específicos, auto-indicador, e de oxidação e redução.

A iodimetria e a iodometria são titulações de oxidação e redução envolvendo iodo. A iodimetria é ser usada para titular um agente redutor já que o iodo é o agente oxidante (titulação direta). A iodometria emprega o iodeto (I^-) como agente redutor fraco que reage com oxidantes fortes como o dicromato de potássio (titulação indireta). A permanganimetria, dicromatimetria e cerimetria empregam agentes oxidantes como permanganato, dicromato e cério, respectivamente.

RESUMO

A titulação de oxidação redução (redox) emprega soluções padrões de agentes oxidantes (métodos oxidimétricos) ou de agentes redutores (redutimétricos) e baseia-se nas reações de oxidação e redução. A reação de oxidação redução deve ser quantitativa e rápida. O ponto final (PF) da titulação redox é identificado com auxilio de indicadores. Estes podem ser, conforme a reação, auto-indicadores (ex, MnO_4^-), indicadores específicos (ex, amido) e indicadores de oxidação e redução (ex, difenilaminssulfanato). A curva de titulação de oxidação e redução representa a variação do potencial do sistema em função do volume do titulante. Em torno do ponto de equivalência (PE) ocorre uma variação brusca do potencial que deve ser detectada pelos indicadores que apresenta na forma oxidada cor diferente da forma reduzida. O potencial no PE pode ser calculado a partir dos potenciais padrões, E^0, dos sistemas envolvidos, aplicando a equação de Nernst. As titulações redox podem empregam iodo e agentes oxidantes como permanganato, dicromato e cério (IV) como titulante. As titulações envolvendo iodo são a iodimetria (titulação direta) e a iodometria (titulação indireta). A permanganimetria faz uso de solução de permanganato de potássio

como reagente titulante. O permanganato de potássio é um forte agente oxidante de coloração violeta intensa e tem vasta aplicação. A solução não é estável e sofre decomposição autocatalítica e por isso é padronizada com padrão primário $Na_2C_2O_4$ em meio ácido. A dicromatimetria emprega solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato de potássio é um agente oxidante mais fraco que o permanganato e tem um campo de aplicação mais limitado. Sua solução é estável e não se decompõe facilmente. A cerimetria faz uso de soluções padrões de cério (IV) em meio ácido como reagente titulante. O cério (IV) é um agente oxidante poderoso que depende da natureza do ácido. Sua solução apresenta alta estabilidade em ácido sulfúrico e pode ser obtido como padrão primário.

PRÓXIMA AULA

AULA 11: Prática 01 - Introdução ao trabalho no laboratório de Química Analítica e preparo e padronização de soluções.

AUTO-AVALIAÇÃO

1.Traçar a curva de titulação para uma alíquota de 50,00 mL de ferro (II) 0,100 mol/L com cério (IV) 0,050 mol/L. Quando são adicionados os seguintes volumes de Ce^{4+}:
a) 0,00 mL
b) 40,0 mL
c) 100,0 mL
d) 110,0 mL

REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.
CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.
OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2, Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.